

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-175004

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 10/00  
4/62

識別記号

MFG  
101

庁内整理番号

7445-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称  $\alpha$ -オレフィンの重合方法

⑰ 特 願 昭62-4989

⑱ 出 願 昭62(1987)1月14日

⑲ 発 明 者 筒 井 俊 之 広島県大竹市御園1丁目3番6号  
⑲ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県岩国市南岩国町2丁目103番21号  
⑲ 発 明 者 柏 典 夫 山口県岩国市室の木町1丁目2番9号  
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社  
⑲ 代 理 人 弁理士 中嶋 重光

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

 $\alpha$ -オレフィンの重合方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または炭からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配位子および共役 $\pi$ 電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、

(B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、および

(C) アルミノオキサン、

から形成される触媒の存在下に、 $\alpha$ -オレフィンを重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

(2) (A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または炭からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配位子

および共役 $\pi$ 電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、

(B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、

(C) アルミノオキサン、および

(D) n-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物、

から形成される触媒の存在下に、 $\alpha$ -オレフィンを重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な高活性重合触媒の存在下における $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関する。さらに詳細には、特定の遷移金属化合物及びアルミノオキサンからなる触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合する方法に関する。

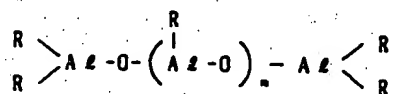
(従来の技術)

従来、 $\alpha$ -オレフィンの重合方法としては、チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなるチタン系触媒またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなるバナジウム化合物系触媒の存在下に、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンを共重合する方法が知られている。一般に、チタン系触媒で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は分子重量分布および組成分布が広く、かつ透明性、表面非粘着性および力学物性が劣っていた。また、バナジウム系触媒で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、チタン系触媒で得られるものにくらべて分子重量分布および組成分布は狭くなりかつ透明性、表面非粘着性、力学物性はかなり改善されるが、これらの性能が要求される用途にはなお不充分であり、さらにこれらの性能の改善された $\alpha$ -オレフィン重合体、とくにエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が要求されている。

一方、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサ

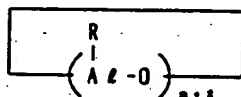
レフィンまたは混合物の存在下でエチレンの重合を行うべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式



(ここで、 $n$  は2~40であり、 $R$  は $C_1 \sim C_6$ アルキルである、)

で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



(ここで、 $n$ および $R$ の定義は上記に同じである、)で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、例えばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行うと、1gの遷移金属当りかつ1時間当り、25百万g以上のポリエチレンが得られる

ンからなる触媒が最近提案されている。

特開昭58-19309号公報には、下記式(シクロペンタジエニル)、 $Me R Hal$

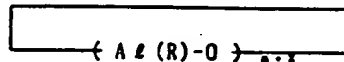
(ここで、 $R$  はシクロペンタジエニル、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、ハロゲンであり、 $Me$ は遷移金属であり、 $Hal$  はハロゲンである、)

で表わされる遷移金属原子化合物と、下記式



(ここで、 $R$  はメチルまたはエチルであり、 $n$  は4~20の数である、)

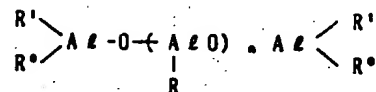
で表わされる環状アルミノオキサン又は下記式



(ここで、 $R$ および $n$ の定義は上記に同じである、)で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよび $C_3 \sim C_6$ の $\alpha$ -オレフィンの1種または2種以上を $-50^\circ C \sim 200^\circ C$ の温度で重合させる方法が記載されている。同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の $\alpha$ -オ

と記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式



(ここで、 $R'$ は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 $R^*$ は $R'$ であるかまたは結合して $-O-$ を成す、)

で表わされるアルミノオキサン化合物を先ずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン重合用触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンと $C_3 \sim C_6$   $\alpha$ -オレフィンの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノー、ジー、もしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(Ⅱ)とアルミノオキサン(Ⅲ)の組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエ

ニル)ジルコニウムジメチルとアルミノオキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびアルミノオキサンを触媒としてエチレンとプロピレンを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分から成る数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布( $M_w/M_n$ )4.57およびプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分から成るLLDPEとエチレン-ブ

系を用いることにより、巾広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンと $C_3 \sim C_4$ の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布( $M_w/M_n$ )2~50を有することが記載されている。

以上の先行技術文献には、配位子としてシクロペンタジエニル基などのアルカジエニル基、アルキル基および/またはハロゲン原子を有する遷移金属のメタロセン化合物とアルミノオキサンとを組合わせた触媒系が $\alpha$ -オレフィンの重合において高活性であることがそれぞれ提案されている。しかし、これらのメタロセン化合物、特にアルキル基含有メタロセン化合物はエアーまたは水分に対し不安定であるので取扱いに特別な配慮が必要であることなどの欠点があった。

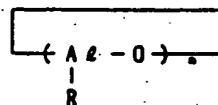
(発明が解決しようとする問題点)

上記目的は、本発明に従い、

- (A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または炭からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配位子および共役 $\pi$ 電子を

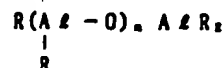
ロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報にはエチレンを単独または炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンと共にメタロセンと下記式



(ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である、)

で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式



(ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである、)で表わされる環状アルミノオキサンとを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有しかつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンを含む触媒

有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、

- (B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、および、

- (C) アルミノオキサン、

から形成される触媒の存在下に、 $\alpha$ -オレフィンを重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法により達成することができ、さらには、

- (A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または炭からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配位子および共役 $\pi$ 電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、  
(B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、  
(C) アルミノオキサン、および

~~および~~

- (D) n-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物、

から形成される触媒の存在下に、 $\alpha$ -オレフィンと重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法、により達成することができる。

本発明においては、触媒の安定性が向上するという特徴がある。さらには、本発明の方法により得られる $\alpha$ -オレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。以下本発明において詳細に説明する。

本発明において、重合という語は単独重合のみならず共重合を包含した意で用いることがあり、また、重合体という語は単独重合体のみならず共重合体を包含した意で用いることがある。

本発明において使用される触媒は、遷移金属触媒成分(A)、周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物(B)およびアルミノオキサン(C)から形成される。触媒成分(A)は、遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または炭からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配

位子および共役 $\pi$ 電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物であり、該触媒(A)における遷移金属は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムなる群から選択される周期律表ⅣB族の遷移金属である。触媒成分(A)における遷移金属としてチタンおよびジルコニウムが好ましく、ジルコニウムがとくに好ましい。

該遷移金属化合物触媒成分(A)としては、例えば下記式(1)



(ここで、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウム原子を示し、 $R^1$ はシクロアルカジエニル基を示し、 $R^2$ は、 $OR^*$ 、 $SR^*$ 、 $NR^*$ または $PR^*$ より選ばれる基であり $R^3$ および $R^4$ は、シクロアルカジエニル基、アリール基、アラルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水素原子であり、 $R^*$ 、 $R^*$ 、 $R^*$ および $R^*$ は水素原子またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基、シリル基であり、2個の $R^*$ および $R^*$

が連結して環を形成することでもできる。 $n \geq 1$ 、 $m \neq 0$ 、 $n + m + p + q = 4$ である)

で示される化合物である。シクロアルカジエニル基としては、例えば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基等を例示することができる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、オレイル基などを例示することができる。シクロアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基などを例示することができ、アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基などを例示することができ、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などを例示することができ、シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基な

どを例示することができ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などを例示することができる。

該ジルコニウム化合物としては、次の化合物を例示することができる。

ビス(シクロペンタジエニル)メトキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)エトキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)プロトキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)2-エチルヘキソキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムエトキシド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムプロトキシド、

ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムエトキシド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムエトキシド、

ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムエトキシド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)エトキシジルコニウムクロリド、

ビス(インデニル)エトキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)エトキシジルコニウム、

ビス(シクロペンタジエニル)ブトキシジルコニウム、

ビス(シクロペンタジエニル)2-エチルヘキソキシジルコニウム、

ビス(シクロペンタジエニル)フェノキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキソキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルメトキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムフェニルメトキシド、

ビス(シクロペンタジエニル)ブトキシチタンクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルチタンエトキシド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェノキシチタンクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)トリメチルシロキシチタンクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)チオフェニルチタンクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ビス(ジメチルアミド)チタン、

ビス(シクロペンタジエニル)エトキシチタン、  
該ハフニウム化合物としては、次の化合物を例示することができる。

ビス(シクロペンタジエニル)エトキシハフニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ブトキシハフニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルハフニウ

ビス(シクロペンタジエニル)トリメチルシロキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)トリフェニルシロキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)チオフェニルジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)チオエチルジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ビス(ジメチルアミド)ジルコニウム、

ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルアミドジルコニウムクロリド、

エチレンビス(インデニル)エトキシジルコニウムクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)エトキシジルコニウムクロリド、

該チタン化合物としては、次の化合物を例示することができる。

ビス(シクロペンタジエニル)エトキシチタンクロリド、

ムエトキシド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェノキシハフニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)チオフェニルハフニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ビス(ジエチルアミド)ハフニウム、

該遷移金属化合物は、Donald R.Gray (Inorg. Chem., 10, 2143 (1971)), H.Suzuki (Bull.Chem. Soc. Japan, 48, 2460 (1975)), E.G.Muller (J. Organometal Chem., 111, 73 (1976)), H.Köpf (J.Organometal Chem., 14, 353 (1968)), G. Chandra (J.Chem.Soc.(A), 1940 (1968))らの報告またはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライドのようなハイドライド化合物とアルコール、フェノール、チオアルコール、チオフェノールなどを反応させることによつて合成することができる。

本発明における触媒成分(B)は、周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有

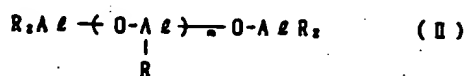
無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物である。

上記周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物 (B) としては、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化ホウ素化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化リン化合物、ハロゲン化バナジウム化合物などを例示することができる。ハロゲン化ケイ素化合物として具体的には、四塩化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、トリクロロシランなどを例示でき、ハロゲン化アルミニウム化合物としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化アルミニウムなどを例示でき、ハロゲン化ホウ素化合物としては、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素などを例示でき、ハロゲン化チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタンなどを例示でき、ハロゲン化リン化合物としては、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リンなどを例示でき、バナジウム化合物としては、オキシ塩化バナジウム、四塩化バナジウム、

三塩化バナジウムなどを例示できる。これらの中でハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化バナジウム化合物が好ましく、特にハロゲン化ケイ素化合物が好ましい。

触媒成分 (C) はアルミノオキサンである。

触媒成分 (C) として使用されるアルミノオキサンとして、一般式 (Ⅱ) および一般式 (Ⅲ)



で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、R はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、n は好ましくは5以上の整数を示し、とくに好ましく

は10以上の整数、とりわけ好ましくは20ないし100の整数である。該アルミノオキサンの製造法としてたとえば、次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウム基に直接水を作用させる方法。

これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

本発明で使用される触媒は上記遷移金属化合物触媒成分 (A)、(B) および (C) を接触させることにより形成させることができる。

本発明の方法においては、上記触媒成分の接触

順序には制限はないが、触媒成分 (A) と (B) を接触させた後、触媒成分 (C) を接触させる方法が好ましい。

本発明の方法において、該ハロゲン含有無機化合物 (B) の使用割合は、該遷移金属化合物 (A) 1モルに対する該ハロゲン含有無機化合物のモル数として、通常は0.1ないし20モル、好ましくは0.2ないし10モル、より好ましくは0.3ないし5モルの範囲である。

本発明の方法において、該遷移金属化合物 (A) および該ハロゲン含有無機化合物 (B) の反応は、一般には有機溶媒中で実施される。有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルシクロペタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素などを例示することができる。

該有機溶媒のうちでは、芳香族炭化水素が好ま

しい。

本発明の方法における、反応系内の該ハロゲン含有無機化合物(B)の濃度は周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素に換算して通常 $1 \times 10^{-3}$ ないし1グラム原子/ℓ、好ましくは $1 \times 10^{-4}$ ないし0.1グラム原子/ℓの範囲に維持され、反応系内の該遷移金属化合物(A)の濃度は遷移金属原子に換算して通常 $1 \times 10^{-3}$ ないし1グラム原子/ℓ、好ましくは $1 \times 10^{-4}$ ないし0.1グラム原子/ℓの範囲に維持される。

反応の際の温度は、通常0ないし100℃、好ましくは10ないし80℃であり、反応に要する時間は、通常0.1分以上、好ましくは1分ないし200分の範囲である。

上記のごとく得られた遷移金属化合物触媒成分はシリカ、アルミナ、マグネシアなどの無機担体またはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレンなどの有機重合体などの有機担体に担持し固体触媒としても使用することができる。

シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの他に、原料のオレフィンも炭化水素媒体となる。

本発明の方法において、懸濁重合法、溶解重合法などのような液相重合法が通常採用されるが気相重合法を採用することもできる。重合反応の際の温度は通常は-50ないし230℃、好ましくは-20ないし200℃の範囲である。

本発明の方法を液相重合法で実施する際の該遷移金属化合物の使用割合は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として通常は $10^{-3}$ ないし $10^{-2}$ グラム原子/ℓ、好ましくは $10^{-3}$ ないし $10^{-2}$ グラム原子/ℓの範囲である。また、アルミノオキサンの使用割合は、重合反応系内のアルミニウム原子の濃度として通常は $10^{-4}$ ないし $10^{-1}$ グラム原子/ℓ、好ましくは $10^{-3}$ ないし $5 \times 10^{-2}$ グラム原子/ℓの範囲であり、また重合反応系内の遷移金属原子に対するアルミニウム金属原子の比として通常は25

本発明の方法において、重合反応に供給されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの $\alpha$ -オレフィンを例示することができ、これらの二種以上の混合成分を重合に供することもでき、必要に応じてジエンなどのポリエンを共重合することもできる。本発明の方法を二種以上の $\alpha$ -オレフィンの混合成分の共重合、例えば、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合、エチレン以外の相異なる $\alpha$ -オレフィンの共重合に適用すると組成分布および分子量分布の狭い共重合体が得られるのでとくに好適である。

本発明の方法において、オレフィンの重合反応は通常は炭化水素媒体中で実施される。炭化水素媒体として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、

ないし $10^1$ 、好ましくは $10^2$ ないし $10^3$ の範囲である。

本発明の方法において触媒構成成分としてn-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物(D)を用いることによりアルミノオキサンの使用量を減少させても優れた重合活性でオレフィンを重合することができ、かつ分子量の大きいオレフィン重合体を製造することができる。n-アルキル基以外の炭化水素基としては、イソアルキルなどの分枝鎖を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などを例示することができる。該有機アルミニウム化合物として具体的には、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミ

ニウム、トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシドなどを例示することができる。これらの有機アルミニウム化合物のうちでは分枝型のアルキル基を有するアルミニウム化合物が好ましく、とくにトリアルキルアルミニウム化合物であることが好ましい。また、一般式



( $n, m, p$  は正の整数であり、 $n \geq 2$  である)で表わされるイソブチルアルミニウムも好ましい。なお、重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えば、ハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムまたはハロゲ

ン化アルミニウムとアルキルマグネシウムなどを添加しても差しつかえない。また、上記有機アルミニウム化合物 (D) と水との反応により形成されるアルミノオキサンを添加することもできる。

また、 $n$ -アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物 (D) を用いる本発明の方法において、アルミノオキサンの使用量は反応系内のアルミニウム原子に換算して3ミリグラム原子/ℓ以下、好ましくは0.01ないし2ミリグラム原子/ℓ、とくに好ましくは0.02ないし1ミリグラム原子/ℓの範囲である。また、反応系内における該アルミノオキサン成分 (C) および有機アルミニウム化合物成分 (D) の合計のアルミニウム原子の総量に対するアルミノオキサン成分 (C) のアルミニウム原子の割合は通常1ないし80%、好ましくは2ないし75%、とくに好ましくは5ないし70%の範囲にあり、同様に有機アルミニウム化合物成分 (D) のアルミニウム原子の割合は通常は20ないし99%、好ましくは25ないし98%、とくに好ましくは30ないし95%の範囲にある。

本発明の方法において、反応系内の族遷移金属原子に対する該アルミノオキサン成分 (C) および有機アルミニウム化合物成分 (D) の総量のアルミニウム原子の比は通常は20ないし10000、好ましくは50ないし5000、とくに好ましくは100ないし2000の範囲である。

本発明の重合方法において、重合体の分子量は、水系および/または重合温度によつて調節することができる。

本発明の方法において、重合反応が終了した重合反応混合物を常法によつて処理することにより本発明の重合体を得ることができる。

本発明の実施例における分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) およびエチレン系重合体における組成分布 (B 値) は以下のようにして求めた。

$M_w/M_n$  値の測定は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の如く行う。

(i) 分子量既知の標準ポリスチレン (東洋ソーダ (製) 単分散ポリスチレン) を使用して、分子

量  $M$  とその GPC (Gel Permeation Chromatograph) カウントを測定し、分子量  $M$  と  $E V$  (Elution Volume) の相関図校正曲線を作成する。この時の濃度は0.02wt%とする。

(2) GPC 測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(i)によりポリスチレン換算の数平均分子量  $M_n$ 、重量平均分子量  $M_w$  を算出し  $M_w/M_n$  値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

(サンプル調製)

(イ) 試料を0.1wt%になるように $\alpha$ -ジクロロベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。

(ロ) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分間攪拌し、溶解させる。

(ハ) その濾液をGPCにかける。

(GPC測定条件)

次の条件で実施した。

(イ) 装置 Waters 社製 (150C-ALC/GPC)

(ロ) カラム 東洋ソーダ製 (GMH タイプ)

(ハ) サンプル量 400  $\mu$ ℓ



(ニ) 温度 140 °C

(ホ) 流速 1 ml/min

共重合体中のn-デカン可溶部量(可溶部量の少ないもの程組成分布が狭い)の測定は、共重合体約3gをn-デカン450mlに加え、145°Cで溶解後、23°Cまで冷却し濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することにより行った。

さらに、エチレン系共重合体は、下記式(I)

$$B = \frac{P_o}{2 P_o + P_e} \quad (P_o \neq 0) \quad (I)$$

(式中、 $P_e$  は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 $P_o$  は $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 $P_{oe}$  は全dyad連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す)で表わされるB値が、下記式(II)

$$1.00 \leq B \leq 2 \quad (II)$$

を満足する範囲にある。

上記B値は共重合体中における各モノマー成分の分布状態を表わす指標であり、G. J. Ray

より好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times P_e \leq B \leq 1 / P_e,$$

とくに好ましくは一般式

$$1.5 - 0.5 \times P_e \leq B \leq 1 / P_e,$$

なお、組成分布B値は、10mm $\phi$ の試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}C$ -NMRのスペクトルを、通常、測定温度120°C、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅7 $\mu$ sec、積算回数2000~5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから $P_e$ 、 $P_o$ 、 $P_{oe}$ を求めることにより算出した。

(実施例)

次に、本発明の方法を実施例によつて具体的に説明する。

#### 実施例 1

##### アルミノオキシサンの調製

充分にアルゴン置換した200mlのフラスコに

(Macromolecules, 10, 733 (1977))、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))、J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275 (1973))、K. Kimura (Polymer, 25, 441 (1984))らの報告に基づいて、上記定義の $P_e$ 、 $P_o$ および $P_{oe}$ を求めることによつて算出される。上記B値が大きい程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの分布が一樣であり、組成分布の狭い共重合体であることを示している。

本発明のエチレン系共重合体は、好ましくは下記の如きB値を有している。

共重合体のエチレン含量が50モル%以下の場合:

$$1.0 + 0.3 \times P_e \leq B \leq 1 / (1 - P_e),$$

より好ましくは一般式

$$1.0 + 0.4 \times P_e \leq B \leq 1 / (1 - P_e),$$

とくに好ましくは一般式

$$1.0 + 0.5 \times P_e \leq B \leq 1 / (1 - P_e),$$

共重合体のエチレン含量が50モル%以上の場合:

$$1.3 - 0.3 \times P_e \leq B \leq 1 / P_e,$$

HgCl $_2$ ・6H $_2$ O 5.6g とトルエン50mlを装入し、0°Cに冷却後、トルエン50mlで希釈したトリメチルアルミニウム100mmolを滴下した。続いて、70°Cまで昇温し、その温度で80時間反応を続けた。反応後、濾過により固液分離を行い、分離液よりトルエンを除き、白色固体のメチルアルミノオキシサンを得た。重合には、このメチルアルミノオキシサンを再びトルエンに溶解して用いた。このメチルアルミノオキシサンのベンゼン中での凝固点降下により求めた分子量は1660であり触媒成分(C)中に示したm値は27であつた。

##### ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した100mlのフラスコにビス(シクロペンタジエニル)エトキシジルコニウムモノクロリドのトルエン溶液(Zr 0.031グラム原子/l) 15.7mlと四塩化ケイ素のトルエン溶液(Si 1.0グラム原子/l) 0.24mlを加え、室温で0.5時間反応させ、引き続きメチルアルミノオキシサンのトルエン溶液(A 0.85グラム原子/l) 19mlを加え、更に室温で0.5時間反応させること

によりジルコニウム触媒成分を得た。

#### 重 合

充分に窒素置換した内容積 500ml のガラス製オートクレープに精製トルエン 250ml を装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス(それぞれ60 $\ell$ /hr、40 $\ell$ /hr)を流通させ、20℃で10分間保持した。続いて、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリグラム原子、上記で調製したジルコニウム触媒成分をジルコニウム原子換算で  $2.5 \times 10^{-4}$  ミリグラム原子装入し重合を行つた後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を多量のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させ、130℃で1晩減圧乾燥した。乾燥後のポリマーの収量は4.9gであり、単位ジルコニウム当りの活性は19,600gポリマー/ミリグラム原子Zrであつた。このエチレン・プロピレンコポリマーのエチレン含量は82.8モル%、MFRは0.42g/10min、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は1.93、B値は1.16であつた。

#### 実 施 例 3

##### ジルコニウム触媒成分の調製

実施例1において四塩化ケイ素の代わりに四塩化チタンのトルエン溶液(Ti 1.0グラム原子/ $\ell$ ) 1mlを加えた以外は実施例1と同様に行つた。

#### 重 合

実施例1と同様に行いエチレン含量87.2モル%、MFR0.63g/10min、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 1.93、B値1.12のエチレン・プロピレンコポリマー 5.8gを得た。

#### 実 施 例 4

##### ジルコニウム触媒成分の調製

実施例1において四塩化ケイ素の代わりに三塩化バナジルのトルエン溶液(V 1.0グラム原子/ $\ell$ ) 1mlを加えた以外は実施例1と同様に行つた。

#### 重 合

実施例1と同様に行いエチレン含量86.4モル%、MFR0.83g/10min、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 1.94、B値

#### 実 施 例 2

##### ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した 100ml のフラスコにビス(シクロペンタジエニル)フエノキシジルコニウムモノクロリドのトルエン溶液(Zr 0.031グラム原子/ $\ell$ ) 14.5mlとトリクロロシランのトルエン溶液(511.0グラム原子/ $\ell$ ) 0.25mlを加え、室温で0.5時間反応させ、引き続き実施例1で調製したメチルアルミノオキサンのトルエン溶液(A $\ell$  0.85グラム原子/ $\ell$ ) 17mlを加え、室温で10分間反応させることによりジルコニウム触媒成分を得た。

#### 重 合

実施例1と同様に行い、エチレン含量83.5モル%、MFR0.34g/10min、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 2.05、B値1.15のエチレン・プロピレンコポリマー 4.4gを得た。

1.13のエチレン・プロピレンコポリマー 4.8gを得た。

#### 実 施 例 5

##### アルミノオキサンの調製

充分に窒素置換した 400ml のフラスコに  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  37gとトルエン 125mlを装入し、0℃に冷却後、トルエン 125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500mmo $\ell$ を滴下した。次に、40℃まで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。反応後、濾過により固液分離を行い、更に濾液よりトルエンを除去することによつて白色固体のメチルアルミノオキサン13gを得た。ベンゼン中で凝固点降下により求めた分子量は930であり、触媒成分(C)中に示したm値は14であつた。

##### ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した 100ml のフラスコにビス(シクロペンタジエニル)エトキシジルコニウムモノクロリドのトルエン溶液(Zr 0.038グラム原子/ $\ell$ ) 12.8mlと四塩化ケイ素のトルエン溶液

(Si 1 グラム原子/ℓ) 0.24 ml を加え、室温で 0.5 時間反応させた。引き続きメチルアルミノオキシサンのトルエン溶液 (Al 2.6 グラム原子/ℓ) 6.2 ml およびトルエン 20.6 ml を加え、再び室温で 0.5 時間反応させジルコニウム触媒成分を得た。

#### 重 合

充分に窒素置換した 2 ℓ のステンレス製オートクレーブにヘキサシ 500 ml、4-メチル-1-ペンテン 500 ml およびトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリグラム原子を投入し、55℃まで昇温した。その後、上記で調製した触媒成分(ジルコニウム原子換算で 0.003 ミリグラム原子)をエチレンで圧入し、重合を開始した。全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>・ゲージに保つようにエチレンを連続的に供給し、60℃で 1 時間重合を行つた。その後の操作は実施例 1 と同様に行い、MFR 0.90 g/10min、密度 0.903 g/cm<sup>3</sup>、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  2.81、室温デカン可溶部重量分率 1.6wt% のポリマー 25.4 g を得た。

#### 比 較 例 1

実施例 5 の重合において、トリイソブチルアルミニウムを用いなかつた以外は実施例 5 と同様に重合を行つたがポリマーはほとんど得られなかつた。

#### 実 施 例 8

##### ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した 100 ml のフラスコにビス(シクロペンタジエニル)エトキシジルコニウムクロリド((シクロペンタジエニル)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>・0.15 (OEt)<sub>1.5</sub>) のトルエン溶液 (Zr 0.038 グラム原子/ℓ) 6.4 ml、四塩化ケイ素のトルエン溶液 (Si 1 グラム原子/ℓ) 0.24 ml および実施例 5 で調製したメチルアルミノオキシサンのトルエン溶液 (Al 2.6 グラム原子/ℓ) 6.2 ml 更にトルエン 27 ml を加え室温で 0.5 時間反応させジルコニウム触媒成分を得た。

#### 重 合

実施例 5 と同様に行い、MFR 1.47 g/10min、

#### 実 施 例 6

##### ジルコニウム触媒成分の調製

実施例 5 において四塩化ケイ素の代わりに三塩化アルミニウム 0.2 g およびトルエン 20 ml を加え、40℃で 0.5 時間反応させた。引き続き、実施例 5 で合成したアルミノオキシサンのトルエン溶液 (Al 2.6 グラム原子/ℓ) 6.5 ml 加え、室温で 0.5 時間反応させ、ジルコニウム触媒成分を得た。

#### 重 合

実施例 5 と同様に行い MFR 1.12 g/10min、密度 0.904 g/cm<sup>3</sup>、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  2.90、室温デカン可溶部重量分率 1.7wt% のポリマー 22.0 g を得た。

#### 実 施 例 7

実施例 5 の重合において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにトリ(2-エチルヘキシル)アルミニウムを用いた以外は実施例 5 と同様に重合を行い、MFR 0.85 g/10min、密度 0.902 g/cm<sup>3</sup>、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  2.85、室温デカン可溶部重量分率 1.8 wt% のポリマー 24.0 g を得た。

密度 0.905 g/cm<sup>3</sup>、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  2.87、室温デカン可溶部重量分率 1.6wt% のポリマー 20.6 g を得た。

#### 実 施 例 9

##### ジルコニウム触媒成分の調製

実施例 5 においてメチルアルミノオキシサンを 12.5 ml 用いた以外同様な操作を行つた後、更に n-デカン 20 ml を加えた。その後、室温下、エバポレーターによりトルエンを除去することにより固体が析出し n-デカンに懸濁したジルコニウム触媒成分を得た。

#### 重 合

充分に窒素置換した 2 ℓ のステンレス製オートクレーブにシクロヘキサシ 250 ml、4-メチル-1-ペンテン 750 ml、トリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリグラム原子および水素 80 ml (20℃) を投入し、70℃まで昇温した。その後、上記で調製した触媒成分(ジルコニウム原子換算で 0.003 ミリグラム原子)をエチレンで圧入し、重合を開始した。全圧を 25 kg/cm<sup>2</sup>・ゲージに保つようにエチレ

ンを連続的に供給し、80℃で1時間重合を行つた。  
 その後の操作は実施例1と同様に行いMFR1.06  
 g/10min、密度0.922g/cm<sup>3</sup>、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  2.59、  
 室温デカン可溶部重量分率0.1wt%のポリマー1  
 55gを得た。

(効果)

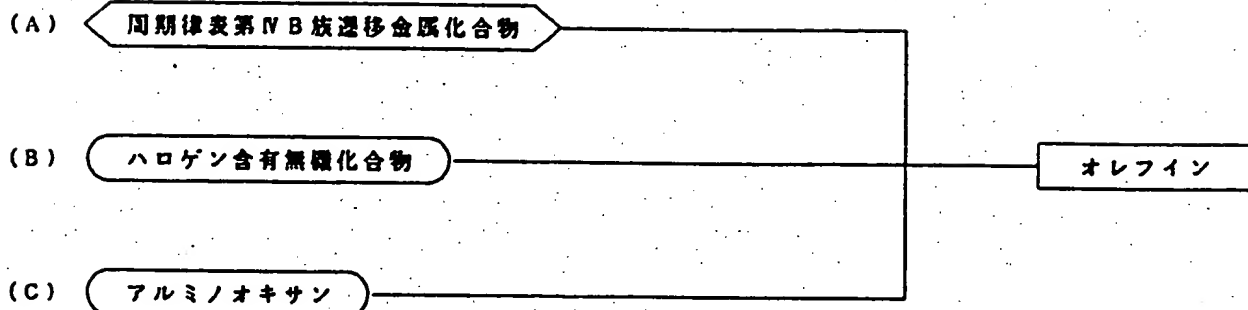
本発明により高活性で分子量分布及び組成分布  
 が狭い $\alpha$ -オレフィン重合体を容易に得ることが  
 できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、本発明のオレフィンの  
 重合における触媒の調製の1例を示すフローチャ  
 ート図面である。

出願人 三井石油化学工業株式会社  
 代理人 山 口 和

第 1 図



第 2 図

